

PACS: 61.80.Ba

THE FORMATION OF ONE DIMENSIONAL STRUCTURE IN MONOATOMIC LAYER ON GRAPHITE SURFACE

V.G. Kirichenko, A.A. Yampolskiy

V.N. Karazin Kharkiv National University

4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

E-mail: yal_kir48@mail.ru

Received September 5, 2015

On the basis of experimental data on the assumption that the collective nature of the formation of atomically smooth surface of graphite simulated linear dimensional chains in the surface monolayer of graphite. In the transition from linear chains of short to longer transition from the formation of double bonds between the carbon atoms to alternating single and triple bonds. The simulation results of single and triple bonds are confirmed by experimental data for the long chains resulting carbyne, which also is an alternation of single and triple carbon-carbon bonds. There is formation of groups or clusters of carbon atoms along the chain axis of asymmetry due to single and triple bonds between carbon atoms in long chains.

KEY WORDS: graphite, surface, carbyne, structure

ФОРМУВАННЯ ОДНОМІРНИХ СТРУКТУР У МОНОАТОМНОМУ ШАРІ НА ПОВЕРХНІ ГРАФІТУ

В.Г. Кіріченко, О.О. Ямпольський

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

61022, Харків, м. Свободи, 4

На основі експериментальних даних в припущенні про колективну природу формування атомарно гладкої поверхні графіту проведено моделювання лінійних одновимірних ланцюжків в поверхневому монослої графіту. При переході від коротких лінійних ланцюжків до більш довгих відбувається перехід від формування подвійних зв'язків між атомами вуглецю до одинарних і потрійних зв'язків. Результати моделювання одинарних і потрійних зв'язків підтверджується експериментальними даними для довгих ланцюжків отриманого карбіна, в яких також відбувається чергування потрійних і одинарних зв'язків вуглець-вуглець. Спостерігається формування груп або кластерів атомів вуглецю уздовж осі ланцюжків за рахунок асиметрії одинарних і потрійних зв'язків між атомами вуглецю в довгих ланцюгах.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: графіт, поверхня, карбін, структура

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР В МОНОАТОМНОМ СЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

В.Г. Кириченко, А.А. Ямпольский

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

61022, г. Харьков, пл. Свободы, 4

На основе экспериментальных данных в предположении о коллективной природе формирования атомарно гладкой поверхности графита проведено моделирование линейных одномерных цепочек в поверхностном монослое графита. При переходе от коротких линейных цепочек к более длинным происходит переход от формирования двойных связей между атомами углерода к чередующимся одинарным и тройным связям. Результаты моделирования одинарных и тройных связей подтверждается экспериментальными данными для длинных цепочек полученного карбина, в которых также происходит чередование тройных и одинарных связей углерод-углерод. Наблюдается формирование групп или кластеров атомов углерода вдоль оси цепочек за счет асимметрии одинарных и тройных связей между атомами углерода в длинных цепях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: графит, поверхность, карбин, структура

До 60-х годов 20-ого века считалось, что существуют только две кристаллические формы углерода, а именно трех- и двумерные структуры – алмаз и графит, соответственно. Одномерный углерод был открыт в 1960 г А.М. Сладковым с сотрудниками – карбин – на основе структуры линейного углерода [1]. В 1985г. было открыто семейство сферообразных углеродных молекул – фуллеренов [2]. Это дало новый сильный толчок исследованиям в области углерода и его аллотропных форм. Графен – недавно открытая форма углерода, состоящая из одного графитового монослоя, которая обладает рядом необычных свойств, – хорошей электропроводностью, прозрачностью, высокими механическими свойствами, высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре, возможностью квантовой проводимости и эпитаксиального наслаивания [3]. Углеродные нанотрубки часто приводят как пример одномерного материала. Но это не совсем корректно, так как они имеют внутреннюю и внешнюю поверхность. Тем не менее, углерод действительно может существовать в одномерном виде. Это, как указано выше – карбин, состоящий из цепочек атомов, связанных двойными или чередующимися одинарными и тройными атомными связями. Одномерный углерод находили в сжатом графите, в межзвездной пыли, и, в небольших количествах, его синтезировали экспериментаторы.

Карбин обладает уникальными свойствами. Согласно данным численного моделирования, карбин обладает наивысшим пределом прочности среди всех известных материалов, вдвое превосходя по этому параметру графен и углеродные нанотрубки, и втрое – алмаз. Этот набор свойств для цепочки атомов углерода делает карбин полезным для наномеханических систем, спинтронных устройств, сенсоров.

Целью настоящей работы является анализ экспериментальных данных о реальной атомной поверхности высоко ориентированного графита, полученных с применением сканирующей туннельной микроскопии и компьютерное моделирование образования одномерных структур типа карбина на поверхности графита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использовался высоко ориентированный кристалл графита. Очистку поверхности графита и одновременно образование реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа производили скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Исследование поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии проводили при нормальных условиях на сканирующем туннельном микроскопе СТМ – 1. Разрешение в горизонтальной плоскости $xу$ меньше $1,4 \text{ \AA}$, а по вертикали – $0,7 \text{ \AA}$ [5]. Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм моноатомного слоя графита с помощью программы Harvard Chart XL 2,0, отражающих строение первого поверхностного слоя графита и связь его со вторым поверхностным слоем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлено распределение электронной плотности на поверхности графита: по ребру элементарной ячейки a на основе топографического изображения участка высоко ориентированного графит при максимальном увеличении, полученное сканированием в режиме стабилизации туннельного тока. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: элементарная ячейка в виде шестиугольника состоит из атомов с разным уровнем локальной электронной плотности состояний. Отметим, что параметры элементарной ячейки согласуются с данными [6]. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: элементарная ячейка в виде шестиугольника состоит из атомов с разным уровнем локальной электронной плотности состояний. Параметры элементарной ячейки согласуются с данными, представленными в работах других авторов. Секционирование экспериментальных данных (рис. 2) проводилось во всех возможных направлениях a : $a_1=1,4 \text{ \AA}$. Важным в полученных экспериментальных данных по электронной плотности на поверхности графита (рис. 3) является факт наличия модуляции вертикальной составляющей, по ребрам (a) примитивной ячейки и ребрам (b) элементарной ячейки структуры, что отображает модуляцию электронной плотности атомов на поверхности графита. Отмечаются значительные периодические отклонения в высоте изображения двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности). СТМ позволяет наблюдать распределение в пространстве вокруг атомов электронной плотности, выраженной в значениях координаты z .

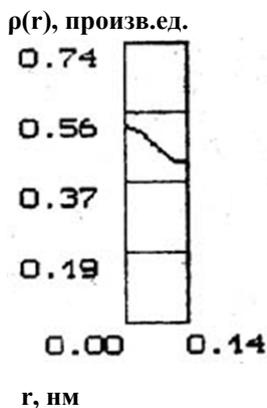


Рис. 1. Распределение электронной плотности на поверхности графита по ребру элементарной ячейки a

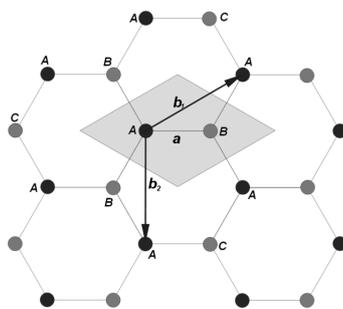


Рис. 2. Ближайшие атомы в окружении узла (А) гексагональной решетки. Первые ближайшие соседи атомы В, вторые соседи обозначены как (А), третьи как и С

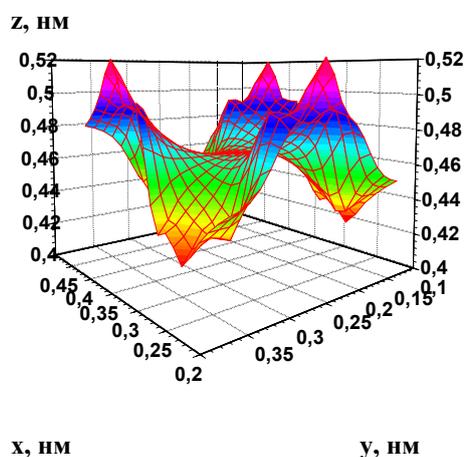


Рис 3. Электронная плотность в элементарной ячейке

С помощью программы Harvard Chart XL 2,0 выделяли верхний моно атомный слой поверхности графита. Для представления экспериментальных данных использовалась гексагональная плоская сетка (рис.2). Выбирались данные по радиальной электронной плотности (рис. 1) в направлении ребра a гексагональной плоской ячейки. В реальном моно атомном слое кристалла графита наблюдаются отклонения атомов от равновесной электронной плотности, представленной относительно некоторой средневзвешенной плоскости, причём три ближайших соседа центрального атомов углерода отклоняются в противоположную сторону. На рис. 3 представлено распределение электронной плотности в элементарной ячейке.

На основе этих данных проводили моделирование линейных одномерных цепочек. Приведем результаты компьютерного моделирования распределения электронной плотности в линейных одномерных цепочках на основе моноатомного слоя графита, состоящих из различного числа атомов углерода. На рис. 4,5 приведены диаграммы распределения электронной плотности в линейной одномерной цепочке из 3-х атомов углерода. Для

трехатомной линейной цепочки характерны пики электронной плотности одинаковой высоты равноудаленные друг от друга. Расстояния между соседними атомами (1,4 Å) согласуются с данными рис. 3. Возможно, эти характеристики распределения связаны с формированием двойных связей между атомами углерода в цепочке.

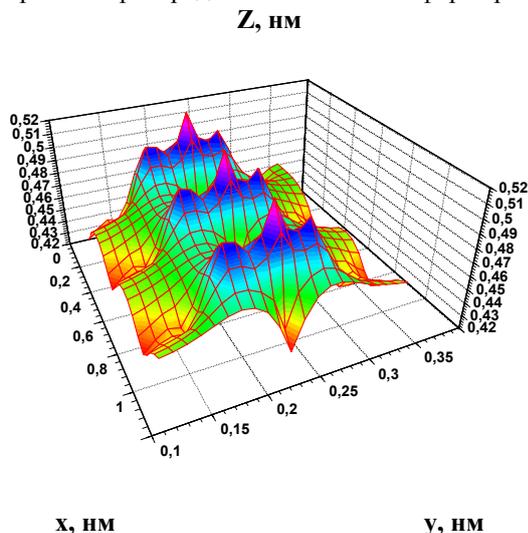


Рис. 4. Электронная плотность в линейной цепочке из 3 атомов

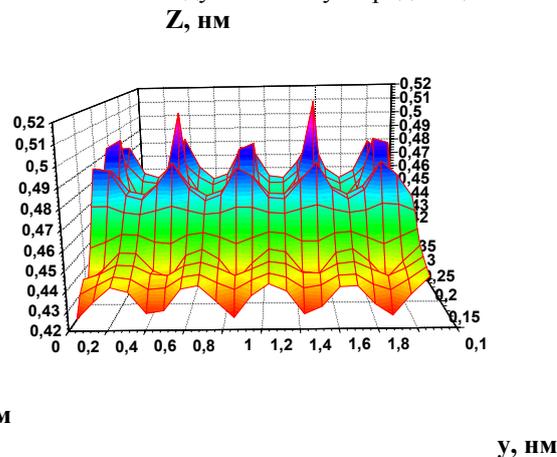


Рис.5. Электронная плотность в линейной цепочке из 5 атомов с боковыми связями

В [6] показано, что возможна структурная неустойчивость одномерной системы, выражающаяся в неустойчивости относительно перестройки решетки с изменением периода. Это предположение подтверждается результатами моделирования одномерных цепочек с 5 и более атомами углерода.

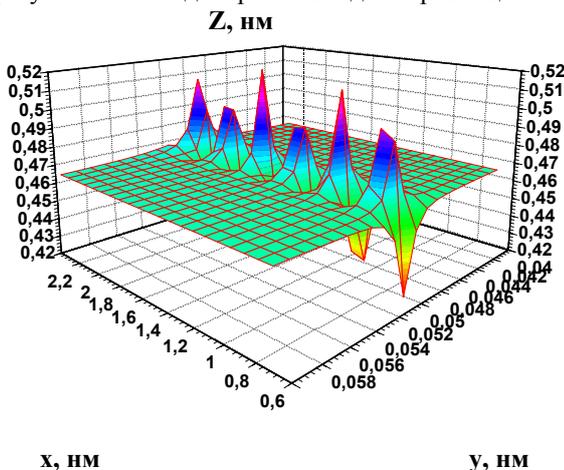


Рис. 6. Электронная плотность в линейной цепочке из 12 атомов

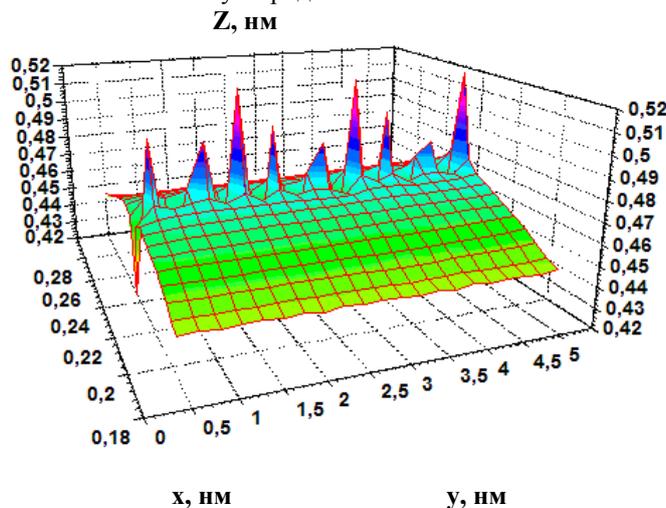


Рис. 7. Электронная плотность в линейной цепочке из 24 атомов

На рис. 6 приведено распределение электронной плотности в линейной цепочке из 12 атомов. Для 12-атомной линейной цепочки характерны пики электронной плотности различной высоты равноудаленные друг от друга. Пик с более низкой электронной плотностью показывает, что вместо двойной связи формируется тройная связь между атомами углерода. Это значит, что происходит чередование тройных и одинарных связей углерод-углерод. На рис. 7 приведено распределение электронной плотности в линейной цепочке из 24 атомов. В этом случае, кроме обнаруженного для пятиатомной цепочки чередования одинарных и тройных связей начинается проявляться объединение атомов углерода в группы, или кластеры.

На рис. 8 приведено распределение электронной плотности в линейной цепочке из 44 атомов. Наблюдается шесть групп или кластеров атомов углерода, что возможно связано с предложенной ранее [1] зигзагообразной моделью карбина. В [8] описано получение карбиновой цепочки, содержащей 44 атома углерода (предыдущий рекорд составлял 28 атомов углерода). В полученном карбине происходит чередование тройных и одинарных связей углерод-углерод. Ранее предполагали, что в полиинах происходит чередование связей, однако экспериментально это было подтверждено лишь в [8], что предоставляет новые возможности по экспериментальному исследованию влияния сопряжения на распределение энергетически уровней в длинных углеродных цепях.

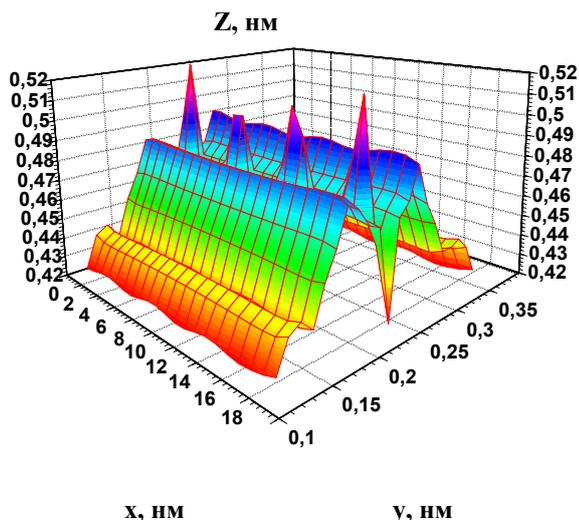


Рис. 8. Электронная плотность в линейной цепочке из 44 атомов

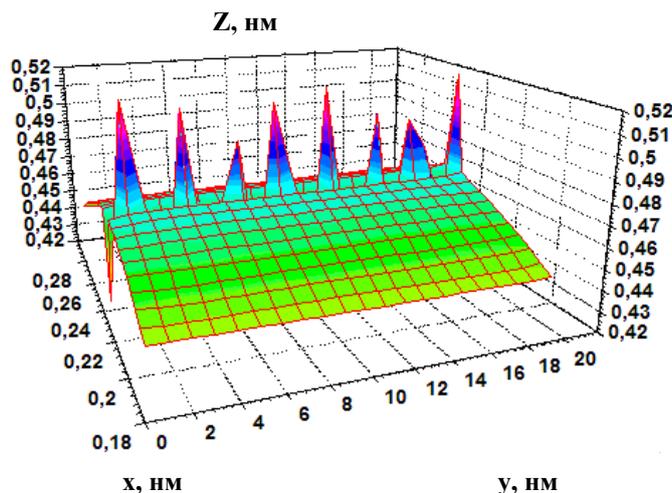


Рис. 9. Электронная плотность в линейной цепочке из 96 атомов

В цепочке из 44 атомов также наблюдается кластеризация атомов углерода вдоль оси цепочки (рис. 8). В более длинной цепочке из 96 атомов (рис. 9) кластеризация продолжается, с формированием кластеров из 12 атомов. Число атомов в кластерах приведено в таблице.

Таблица.

Число атомов в кластере зависимости от длины цепочки

Длина цепочки (атомы)	3	5	6	12	44	96
Число атомов в кластере	1	1	1,5	2	11	12

Полученные результаты моделирования – чередование одинарных и тройных связей, кластеризация - удовлетворительно согласуются с моделями, приведенными в [9]. По этим моделям структурной неустойчивости одномерных систем при смещении атомов образуются атомные кластеры или молекулы. Структурной особенностью молекулярных одномерных систем является компланарность молекулярных групп. Выход из плоскости системы может происходить за счет поворота вокруг одинарной связи и уменьшением обменного интеграла. Для углеродных молекул энергия сохранения компланарности не более 10 ккал/моль, энергия одиночной связи 63 ккал/моль, двойной связи – около 101 ккал/моль. Кроме того, при формировании длинных цепочек в микрокристаллах карбина падает эмиссия электронов с поверхности [10].

ВЫВОДЫ

На основе экспериментальных данных, полученных с помощью сканирующей туннельной микроскопии атомарно гладкой поверхности графита, промоделированы одномерные цепочки в поверхностном слое графита. В случае коротких линейных цепочек формируются двойные связи между атомами углерода. При увеличении длины цепочек происходит переход к чередующимся одинарным и тройным связям. Эти результаты подтверждаются экспериментальными данными [8] для длинных цепочек карбина. Наряду с чередованием тройных и одинарных связей углерод - углерод образуются кластеры атомов углерода за счет асимметрии связей между атомами в длинных цепях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sladkov A.M., Kudryavtcev Yu.P. Diamond, graphite, carbin - allotropic forms of carbon // Priroda. – 1969. – No.5. – P.37-44.
- Fullerenes. Chemistry, Physics, and Technology / Ed. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. – N.Y., 2000. – P.225-281.
- Novoselov K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. – Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666. DOI: 10.1126 / science. 1102896.
- Harris P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the 21st Century. N.Y., 1999.
- Kirichenko V.G., Melnikova E.S. The features of structure of nanometric surface layers of graphite // The Journal of Kharkiv National University, physical series: "Nuclei, Particles, Fields". – 2009. – No.880. – Iss.4(44). - S.103-108.
- Peierls R.E. Quantum theory of solids. – Oxford: Clarendon Press, 1955. - 360p.
- Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene // J. Mat. Sci. Lett. – 2001. – P.499–500.
- ssu-filippov Nature Chemistry, 2010, DOI: 10.1038/nchem.828). 2010 - 01:22
- Kruger Yu.G; Structure instability of one dimensional systems as base of physical principle of operate correctly of molecular electronic devices // The Journal of Structure Chemistry. – 1999. – Vol.40. – No.4. – P. 734-765.
- Hvostov V.V., Guseva V.B., Aleksandrov A.F. Structure and emission properties of linear chain carbon // Short communications on physics PHIAN. – 2012. – No.2 – P.40-49.